

Partial Translation of DE 1 097 695 A (1), column 3, lines 1 to 29

It is further possible to create tension in the material in a physical way, for example by using ultrasound or abrupt changes of the temperature between room or increased temperature and low temperature. As a result, the same effects are achieved compared to mechanical deformation.

If a temperature is used, which lies in the medium range of the two cited temperature limits (150 to 250 °C), an increase of the corrosion resistance of about 50 % can be achieved, if a heat treatment is applied during a time period of 100 hours. This heat treatment may be shortened to a third of the time by achieving the same effect, if an additional deformation of 60 % is applied. In case the upper temperature limit is used, only 40 hours are needed, in case of an additional deformation like stated above just 15 hours are needed. By applying abrupt temperature changes of between +20°C and -195°C approximately the same time period of 40 hours is needed, as well by using ultrasound. Naturally, the used sound power as well as the number of temperature changes take influence of the deformation, that means that by applying a greater ultrasound power or a greater number of temperature changes, the time period until achieving the effect of forming in may be shortened.

DEUTSCHES PATENTAMT

INTERNAT. KL. C 22 f



AUSLEGESCHRIFT 1 097 695

A 29285 VI/40 d

ANMELDETAG: 18. APRIL 1958

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 19. JANUAR 1961

1

In der Hauptpatentanmeldung A 21128 VI/40b ist eine Blei-Antimon-Legierung beschrieben worden, deren Korrosionswiderstand, insbesondere gegen anodische Oxydation, die bei Verwendung einer derartigen Legierung im Akkumulatorenbetrieb auftritt, durch eine besondere Auswahl der Legierungskomponenten erhöht ist. Das wesentliche Merkmal der Hauptpatentanmeldung besteht darin, daß den üblichen binären Hartbleilegierungen, die Antimon-
gehalte zwischen etwa 3 und 14% haben, eine in ihren Grenzen festgelegte Menge von As und Cu zulegiert ist. Ein weiteres wesentliches Merkmal der Hauptpatentanmeldung besteht darin, daß die Legierung Cu und As enthält und hierdurch einen bis zu 100% höheren Korrosionswiderstand aufweist als die sonst üblicherweise verwendete reine binäre Legierung. Dabei gelingt es, durch gleichzeitige Anwesenheit von As und Cu mit geringfügigen As-Prozentsätzen auszukommen.

Die besonders günstigen Eigenschaften der in der Hauptpatentanmeldung beschriebenen Legierung werden gemäß der vorliegenden Erfindung noch weiter dadurch verbessert, daß man durch eine besondere Behandlung eine Änderung des Eutektikums nach dem eigentlichen Gießprozeß vornimmt. Es wurde festgestellt, daß die besonders hohe Korrosionsbeständigkeit der Legierung mit As und Cu entsprechend der Hauptpatentanmeldung sich auch in dem Strukturbild der Legierung bemerkbar macht. Vergleicht man z. B. die Mikroschliffe einer normalen binären Blei-Antimon-Legierung mit dem Mikroschliff der Legierung nach der Hauptpatentanmeldung, so fällt auf, daß eine Auflockerung des Eutektikums stattgefunden hat. Da die Korrosion an den Korngrenzen bzw. an denjenigen Stellen vorzugsweise vor sich geht, an denen das Weichblei durch eutektische Strukturteile getrennt ist, so wird sich die Korrosion verringern, wenn weniger durchgehende eutektische Teile den Querschnitt des betreffenden Gitters durchsetzen. Formen sich diese eutektischen Teile ein, d. h. werden sie durch Bleikristalle durchbrochen, so ist damit zu rechnen, daß auch die Korrosionsanfälligkeit der betreffenden Legierung geringer wird. Diese schon an der Gußstruktur ersichtliche Auflockerung kann erfindungsgemäß durch eine besonders gesteuerte Wärmebehandlung und gegebenenfalls auch noch durch eine zusätzliche Verformung wesentlich verbessert werden. Je nach dem verwendeten Antimongehalt und der Art der nachfolgenden Weiterverarbeitung der Gitterplatten für Akkumulatorenbatterien kann der Erfindungsgedanke in verschiedenster Form angewendet werden. Dabei kann es zusätzlich zweckmäßig sein, das Gitter unmittelbar nach dem Verlassen der Form durch Abschrecken einem beschleunigten Härtungsprozeß zu unterwerfen.

Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten, insbesondere von Gitterplatten für Akkumulatorenbatterien

Zusatz zur Patentanmeldung A 21128 VI/40 b
(Auslegeschrift 1 046 890)

Anmelder:

Accumulatoren-Fabrik Aktiengesellschaft,
Hagen, Dieckstr. 42

Dr.-Ing. Heinz Borchers, München,
Dipl.-Ing. Dietrich Evers, Hagen,
und Dipl.-Ing. Herbert Gumprecht, Ennepetal-Milspe,
sind als Erfinder genannt worden

2

Im einzelnen sollen an Hand einiger Beispiele die verschiedenartigen Möglichkeiten des erfindungsgemäßen Vorgehens beschrieben werden. Grundsätzlich wird nach dem Gießen das Gitter einer Wärmebehandlung unterzogen, bei der es einige Stunden bis einige Tage bei Temperaturen zwischen 150 und 250° C gelagert wird, um dann anschließend langsam abzukühlen. Auch eine beschleunigte Abkühlung oder eine Art von Abschrecken kann vorgenommen werden, wenn es aus betrieblichen Gründen, wie beispielsweise Zeitersparnis, erwünscht ist. Diese Abkühlung hat mit dem eigentlichen Effekt der Korrosionserhöhung nichts zu tun, da die erzielte Eigenschaftsverbesserung von der Art der Abkühlung — langsames oder schnelleres Abkühlen — gänzlich unabhängig ist. Bei diesem Verfahren kann man feststellen, daß anschließend an diese Behandlung sich die Antimonphase des Eutektikums zu kugelförmigen Partikeln zusammengezogen hat, so daß keinerlei Verbindung mehr zwischen den einzelnen eutektischen Teilen besteht. Man kann diese unter Umständen lange Behandlungszeit erfindungsgemäß noch dadurch abkürzen, daß man vor oder auch während der Wärmebehandlung das betreffende Gußstück einer starken Verformung unterwirft, da innere Spannungen den Vorgang der Einformung beschleunigen und sogar die Anwendung niedrigerer Temperaturen als 150° C gestatten. Die Verformung selbst kann mechanischer Art sein.

1 097 695

3

wie Pressen, Stanzen, Schmieden, Walzen u. dgl. Es können aber auch auf physikalischem Wege Spannungen im Material erzeugt werden, beispielsweise durch Anwendung von Ultraschall oder durch schroffe Temperaturwechsel zwischen Raumtemperatur bzw. erhöhter Temperatur und Tieftemperatur. Hierdurch werden die gleichen Wirkungen erzielt wie durch mechanische Verformungen.

Verwendet man eine im Mittelbereich zwischen den beiden angegebenen Temperaturgrenzen (150 bis 250° C) liegende Temperatur, so kann man eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit um etwa 50% erreichen, wenn man eine 100stündige Wärmebehandlung durchführt. Diese Wärmebehandlung kann dann, wenn zusätzlich eine 60%ige Verformung durchgeführt wird, bei gleichem Effekt auf rund ein Drittel abgekürzt werden. Geht man an die obere Temperaturgrenze, so benötigt man nur etwa 40 Stunden, bei zusätzlicher Anwendung der oben angegebenen Verformung nur noch 15 Stunden. Bei Anwendung von schroffen Temperaturwechseln etwa zwischen +20 und -195° C wird etwa die gleiche Zeitdauer von rund 40 Stunden benötigt, ebenso bei Anwendung von Ultraschall. Naturgemäß ist noch die eingebrachte Schalleistung oder die Anzahl der Temperaturwechsel von Einfluß auf die Einformung, d. h. also, bei höherer Ultraschalleistung oder bei größerer Anzahl der Temperaturwechsel kann eine Abkürzung der Zeit bis zum Erreichen des Einformungseffektes erzielt werden.

Betrieblich können noch einige Variationen des Erfindungsgedankens angewendet werden. Handelt es sich um Gitter mit Legierungen von 3 bis 6% Antimon, so ist im allgemeinen die Festigkeit des Gitters, insbesondere dann, wenn es sofort nach der Herausnahme aus der Form verwendet werden soll, vergleichsweise gering. Man wird das Gitter dann unmittelbar nach dem Gießen und Abkühlen in der Form einem Abschreckungsprozeß unterwerfen. Dadurch tritt eine momentane Härtung ein, und das Gitter kann den mechanischen Verformungskräften des Pastierungsprozesses standhalten. Anschließend wird das mit Masse ausgefüllte Gitter dem notwendigen Abbindungs- und Trocknungsprozeß unterworfen. Dieser Trocknungsprozeß verläuft normalerweise bei Temperaturen bis zu 60° C. Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird man ihn so steuern, daß er in dem angegebenen Temperaturbereich zwischen 150 und 250° C verläuft, um auf diese Art und Weise den Einformungseffekt und damit die erhöhte Korrosionsbeständigkeit zu erzielen. Die Wärmebehandlung hat keinerlei schädlichen Einfluß auf die eingebrachte aktive Masse. Handelt es sich um Gitter mit Legierungen über 6% Antimon, so

4

ist der vorstehend erwähnte Abschreckprozeß nicht notwendig. Die Gitter können vielmehr sofort oder — wenn gewünscht — nach einem Aushärtungsprozeß durch Lagern — etwa nach 2 bis 3 Tagen, bis maximal 12 Tagen — dem Pastierungsprozeß zugeführt werden. Auch hier wird der Trocknungsprozeß nach dem Pastieren erfolgen und im Sinne einer Wärmebehandlung für die Einformung gesteuert.

Selbstverständlich kann der Wärme-prozeß gemäß der vorliegenden Erfindung auch am blanken Gitter durchgeführt werden, in das erst nachträglich die Masse eingebracht wird.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Herstellen von Gitterplatten für Akkumulatoren-batterien aus einer Blei-Antimon-Legierung mit 5 bis 8% Sb, 0,05 bis 0,1% As, 0,04 bis 0,12% Cu, Rest Pb, nach Patentanmeldung A 21128 VI/40b, dadurch gekennzeichnet, daß die Gitter einer Wärmebehandlung zwischen 150 und 250° C von einigen Stunden bis einigen Tagen unterworfen und dann langsam abgekühlt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gitter zusätzlich einer starken Verformung vor oder während der Wärmebehandlung unterworfen werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gitter an Stelle mechanischer Verformung der Einwirkung von Ultraschall ausgesetzt werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gitter an Stelle mechanischer Verformung schroffen Temperaturwechseln zwischen Raum- bzw. erhöhter Temperatur und Tieftemperatur ausgesetzt werden.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von Legierungen mit 3 bis 6% Antimon das aus der Form entnommene Gitter sofort abgeschreckt, dann pastiert und anschließend der Wärmebehandlung unterworfen wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Abschrecken und dem Pastieren die Wärmebehandlung erfolgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei Legierungen mit über 6% Antimon die aus der Form genommenen Gitter nach einer Aushärtezeit von 3 bis 12 Tagen der Wärmebehandlung und gegebenenfalls Verformung unterworfen und dann anschließend pastiert werden.